

Best Available Copy

⑤

Int. Cl. 2:

C 09 B 55/00

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 26 11 697 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 26 11 697

⑫

Aktenzeichen:

P 26 11 697.2

⑬

Anmeldetag:

17. 3. 76

⑭

Offenlegungstag:

22. 9. 77

⑮

Unionspriorität:

②② ③③ ③①

⑥④

Bezeichnung:

Azomethin-Metallkomplexfarbstoffe

⑦①

Anmelder:

Rothkopf, Hans Werner, Dipl.-Chem., 1000 Berlin;
Wöhrle, Dieter, Prof. Dipl.-Chem. Dr., 2800 Bremen

⑦②

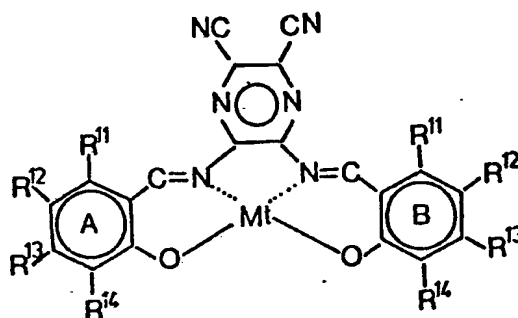
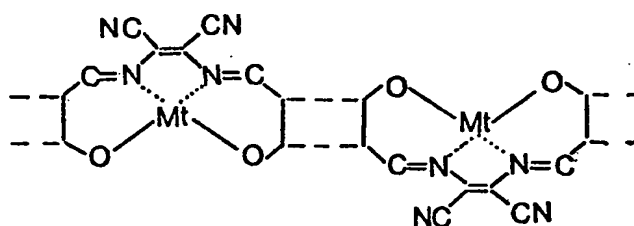
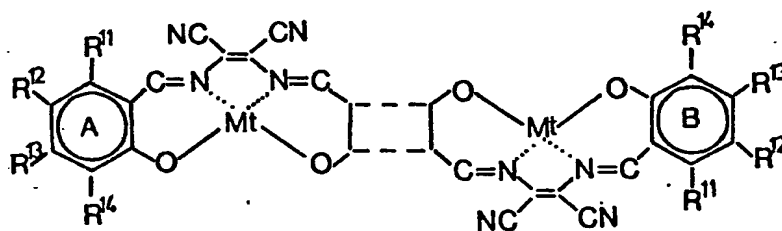
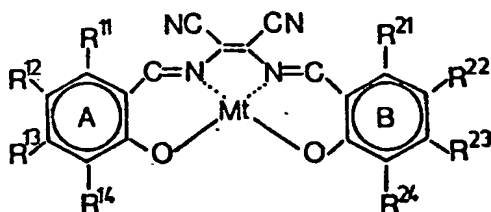
Erfinder:

gleich Anmelder

DT 26 11 697 A 1

Patentansprüche

- 1.) Azomethin-Metallkomplexfarbstoffe der allgemeinen Formeln I, II, III und IV



709838/0449

ORIGINAL INSPECTED

Bei I, II und IV bedeuten:

$R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}$ ein Wasserstoff-, Halogenatom oder eine Alkyl-, Phenyl-, Alkoxy-, Nitro-, Amino-, Cyano-, Carbonsäure- und Sulfonsäuregruppe,

R^{12} zusammen mit R^{11} oder R^{13} , R^{22} zusammen mit R^{21} oder R^{23} ein heterocyclischer oder Benzoanelland. Die cyclischen Systeme A und B können aromatische oder gegebenenfalls heterocyclische Ringsysteme sein.

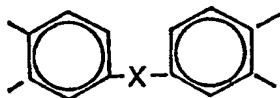
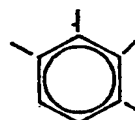
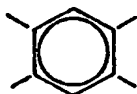
Bei I, II, III und IV bedeutet

Mt ein Chrom-, Mangan-, Nickel-, Kupfer-, Kobalt-, Eisen- oder Zinkatom.

Bei II und III bedeutet:



einen aromatischen oder gegebenenfalls auch heterocyclischen bifunktionellen Rest, z.B.:



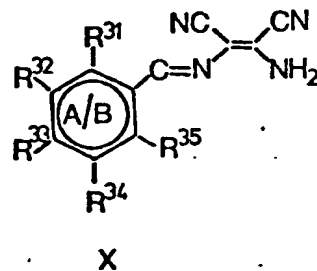
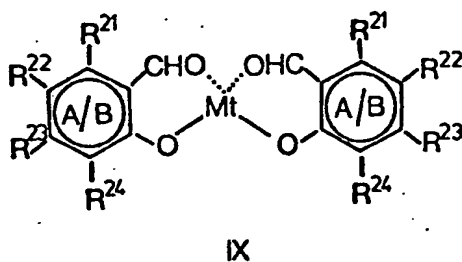
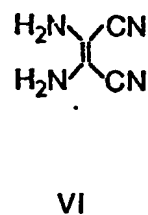
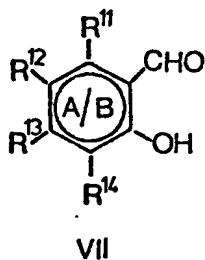
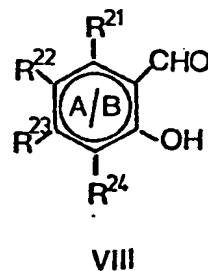
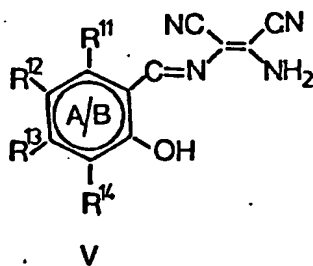
mit $X = -CH_2-$, $-SO_2-$

- 2.) Die Verwendung der Farbstoffe I, II, III und IV gemäß Anspruch 1 als Pigmente und Metallkomplexfarbstoffe.
- 3.) Verfahren zur Herstellung von symmetrisch gebauten Farbstoffen der Struktur I ($A = B$ und $R^{11}=R^{21}$, $R^{12}=R^{22}$, $R^{13}=R^{23}$, $R^{14}=R^{24}$) gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) Schiffische Basen der Formel V mit 1,2 - Hydroxyaldehyden VIII bei Gegenwart von Metallsalzen
 - oder b) Schiffische Basen der Formel V mit Metallkomplexen IX
 - oder c) Diaminomaleonitril VI zunächst mit 1,2-Hydroxyaldehyden VII und dann erneut mit VIII bei Gegenwart von Metallsalzen oder von Chelaten IX umsetzt
 - oder d) Schiffische Basen der Formel X mit 1,2-Hydroxyaldehyden VII und

709838/0449

Metallsalzen oder Metallkomplexen IX in einer Austauschreaktion umgesetzt.

In X bedeuten: R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} und R^{35} = Wasserstoff-, Halogenatom oder eine Alkoxy-, Alkyl-, Nitro-, Phenyl-, Carboxy-, Sulfonsäure-, Amino- und mit Ausnahme von R^{35} auch Hydroxygruppe. Weiterhin kann R^{32} zusammen mit R^{31} oder R^{33} auch ein Benzoanelland sein.

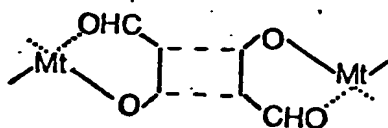


4.) Verfahren zur Herstellung von unsymmetrisch gebauten Farbstoffen I
($A \neq B$ und/oder $R^{11} \neq R^{21}$, $R^{12} \neq R^{22}$, $R^{13} \neq R^{23}$, $R^{14} \neq R^{24}$) gemäß Anspruch 1
dadurch gekennzeichnet, daß man

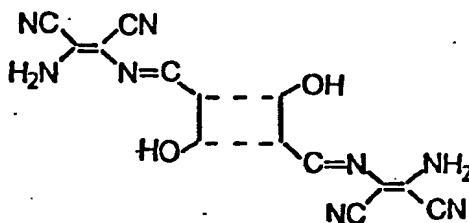
- a) Schiffische Basen der Formel V mit 1,2-Hydroxyaldehyden der
Struktur VIII unter Zusatz von Metallsalzen
oder b) Schiffische Basen V mit Koordinationskomplexen IX umsetzt.

5.) Verfahren zur Herstellung von Pigmenten der Struktur II gemäß Anspruch 1
dadurch gekennzeichnet, daß man

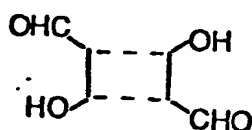
- a) Ortho-Dihydroxydialdehyde der Struktur XI mit VI zu Schiffischen
Basen der Struktur XIII umsetzt
b) Schiffische Basen der Struktur XIII mit 1,2-Hydroxyaldehyden VII
mit Metallsalzen
oder c) Schiffische Basen XIII mit Koordinationskomplexen XIV
oder d) Schiffische Basen der Formel V mit Ortho-Dihydroxydialdehyden XI
bei Gegenwart von Metallsalzen
oder e) Schiffische Basen V mit Koordinationskomplexen der Struktur XII
umsetzt.



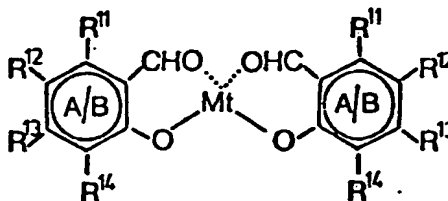
XII



XIII



XI



XIV

709838/0449

6.) Verfahren zur Herstellung der polymeren Metallkomplexe III gemäß Anspruch 1

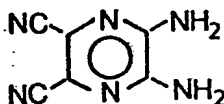
dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) Schiffsbasen der Struktur X mit Ortho-Dihydroxydialdehyden XI in Gegenwart von Metallsalzen
- oder b) Schiffsbasen X mit Koordinationskomplexen XII
- oder c) Bis-Azomethine XIII mit Ortho-Hydroxydialdehyden XI und Metallsalzen
- oder d) Bis-Azomethine XIII mit Komplexen der Struktur XII
- oder e) Diaminomaleonitril VI zunächst mit XI und dann erneut mit Dihydroxydialdehyd XI unter Zusatz von Metallsalz oder der Koordinationsverbindung XII umgesetzt.

7.) Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Struktur IV gemäß Anspruch 1

dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) Diaminodicyanpyrazin XV mit 1,2-Hydroxyaldehyden VII umgesetzt und die Kondensationsprodukte metalliert (für VII gilt A=B)
- oder b) Diaminodicyanpyrazin XV mit den Chelaten XIV (mit A=B) umgesetzt.



XV

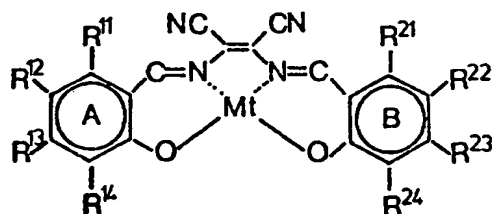
Dipl. Chem. H. W. Rothkopf

Berlin, den 15.3.1976

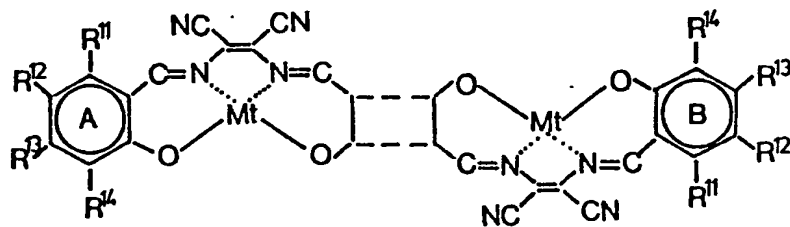
Prof. Dr. D. Wöhrle

Azomethin-Metallkomplexfarbstoffe

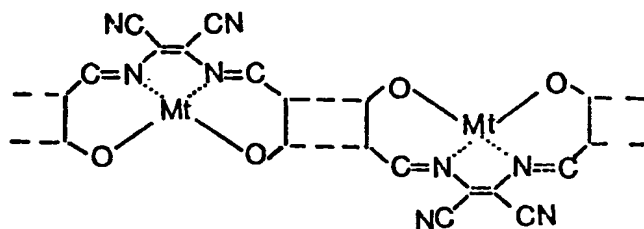
Die Erfindung betrifft Azomethin-Metallkomplexfarbstoffe der allgemeinen Formeln I, II, III und IV:



I



II

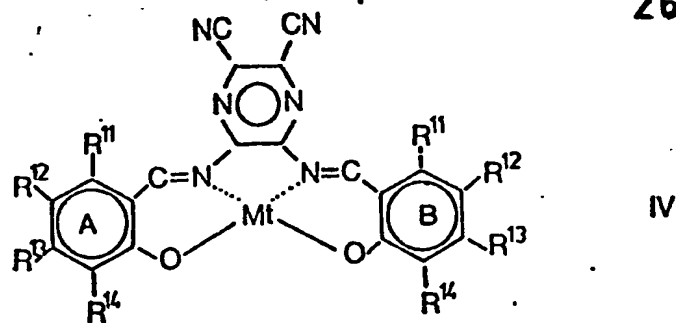


III

709838/0449

2
7

2611697



Bei I, II und IV bedeuten:

R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} ein Wasserstoff-, Halogenatom oder eine Alkyl-, Phenyl-, Alkoxy-, Nitro-, Amino-, Cyano-, Carbonsäure-,

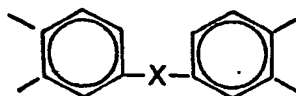
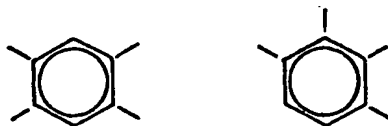
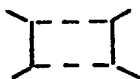
Sulfonsäure- oder Hydroxygruppe,

R^{12} zusammen mit R^{11} oder R^{13} , R^{22} zusammen mit R^{21} oder R^{23} ein heterocyclischer oder Benzoanelland. Die cyclischen Systeme A und B können aromatische oder gegebenenfalls heterocyclische Ringssysteme sein.

Mt ein Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Kobalt, Eisen oder Zinkatom.

Bei II und III bedeutet:

einen aromatischen oder gegebenenfalls auch heterocyclischen bifunktionellen Rest, z.B.:



mit $X = -CH_2-$, $-SO_2-$

709838/0449

Diese Farbstoffe (mit Ausnahme R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{21} , R^{22} , R^{23} und R^{24} = Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe) eignen sich wegen Ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser und zahlreichen organischen Lösungsmitteln sowie ihrer sehr guten Echtheitseigenschaften als Pigmentfarbstoffe. Diese eignen sich zum Färben von Lacken, Druck- oder Anstrichfarben oder Kunststoffen. Die Pigmente können durch bekannte Verfahren wie Vermahlen, Umfällen, Quellen oder Einarbeiten von Zusätzen in die für den jeweiligen Verwendungszweck optimale Form gebracht werden.

Mit den Alkalisalzen der Farbstoffe, wobei R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{21} , R^{22} , R^{23} und R^{24} = Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe ist, lassen sich Färbungen aus wässriger Phase durchführen (lösliche Metallkomplexfarbstoffe). Sie können daher zum Färben von Baumwoll- oder Kunststofffasern verwendet werden.

Die Farbstoffe der allgemeinen Formel I, in denen $A=B$ und $R^{11}=R^{21}$, $R^{12}=R^{22}$, $R^{13}=R^{23}$, $R^{14}=R^{24}$ (symmetrischer Aufbau) ist, lassen sich auf den Wegen A, B, C und D in Schema 1 synthetisieren.

Bei Weg A werden zu Lösungen der Monokondensationsprodukte V (aus Diaminomaleonitril (Tetrameres der Blausäure) VI und den entsprechenden aromatischen 1,2-Hydroxyaldehyden VII) die Metallsalze (bevorzugt als Acetate) und die aromatischen 1,2-Hydroxyaldehyde VIII in fester Form oder als Lösungen gegeben. Weg B unterscheidet sich davon dadurch, daß zu einer Lösung von V eine Lösung der Koordinationskomplexe IX (aus VIII und Metallsalz) oder die Metallkomplexe IX in fester Form gegeben werden.

Bei Weg C werden die Verbindungen I in einer Eintopfreaktion direkt aus VI hergestellt. Dazu wird VI mit der entsprechenden Menge Aldehyd VII in Eisessig oder Eisessig/Äthanol zu V kondensiert und durch erneute Zugaben von VIII und Metallsalz oder von entsprechendem Komplex IX die Verbindungen I erhalten.

In Weg D werden zur Schiffischen Base X nach Zugabe des für die gewünschte Struktur I entsprechenden Komplexes IX oder von zwei Äquivalenten von VII und einem Äquivalent Metallsalz z.B. in Eisessig oder Eisessig/Äthanol in einer Austauschreaktion die symmetrischen Farbstoffe I hergestellt. Diese Austauschreaktion nach Weg D läßt sich auch in einer Eintopfreaktion analog Weg C führen.

In X bedeuten: R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} und R^{35} = Wasserstoff-, Halogenatom oder eine Alkyl-, Phenyl-, Alkoxy-, Nitro-, Amino-, Cyano-, Carbonsäure-, Sulfonsäure- und (mit Ausnahme von R^{35}) auch Hydroxygruppe. Weiterhin kann R^{32} zusammen mit R^{31} oder R^{33} auch ein Benzo- oder heterocyclischer Anelland sein.

Farbstoffe der allgemeinen Formel I, in denen A/B sein kann und/oder in denen $R^{11} \neq R^{21}$, $R^{12} \neq R^{22}$, $R^{13} \neq R^{23}$, $R^{14} \neq R^{24}$ (unsymmetrischer Aufbau) ist, lassen sich analog Weg A und B in Schema 1 herstellen. Dazu wird die Schiffische Base V mit einem anderen aromatischen oder heteroaromatischen 1,2-Hydroxyaldehyd VIII, als er im Ausgangsazomethin V enthalten ist, oder dem entsprechenden Metallchelat IX (aus VIII) umgesetzt.

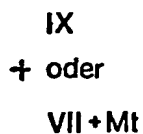
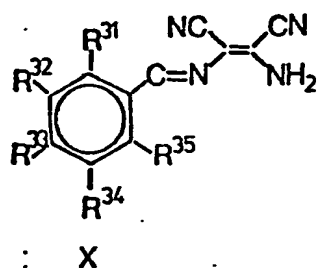
Die Darstellung dieser unsymmetrischen Derivate der Struktur I ist deshalb von Interesse, weil damit gezielt Chelate mit definierten Eigenschaften (z.B. bestimmte Farbtönungen, Löslichkeiten, Anfärbbarkeiten, hydrophobe und/oder hydrophile Eigenschaften) in einer Struktur synthetisiert werden können, was bisher Schwierigkeiten hervorrief, da mit anderen 1,2-Diaminen keine unsymmetrischen Azomethin-Metallkomplexfarbstoffe darstellbar sind.

Die Komplexfarbstoffe der Struktur II lassen sich auf den Wegen E und F nach Schema 2 herstellen. Dazu werden Lösungen der Schiffischen Basen V in Eisessig mit Metallsalzen und den Dialdehyden XI (bzw. den daraus darstellbaren Koordinationskomplexen XII) in fester Form oder in Lösung zur Reaktion gebracht (Weg E). Nach Weg F werden zu Lösungen der Bis-Schiffischen Basen XIII die aromatischen 1,2-Hydroxyaldehyde VII und die Metallsalze (bzw. die Chelate XIV) ebenfalls in Lösung oder als Festkörper gegeben.

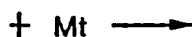
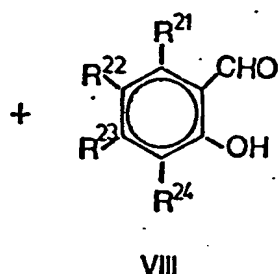
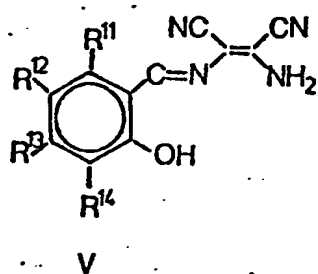
709838/0449

8
10

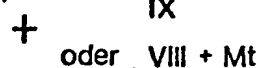
Weg D



Weg A

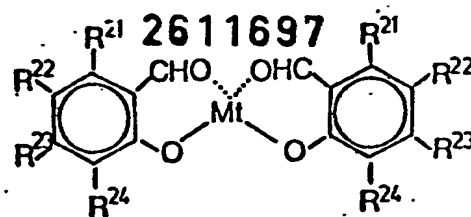


I

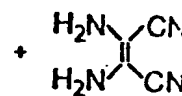
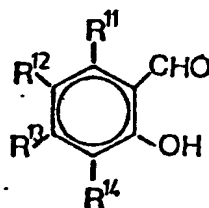


(V)

Weg B

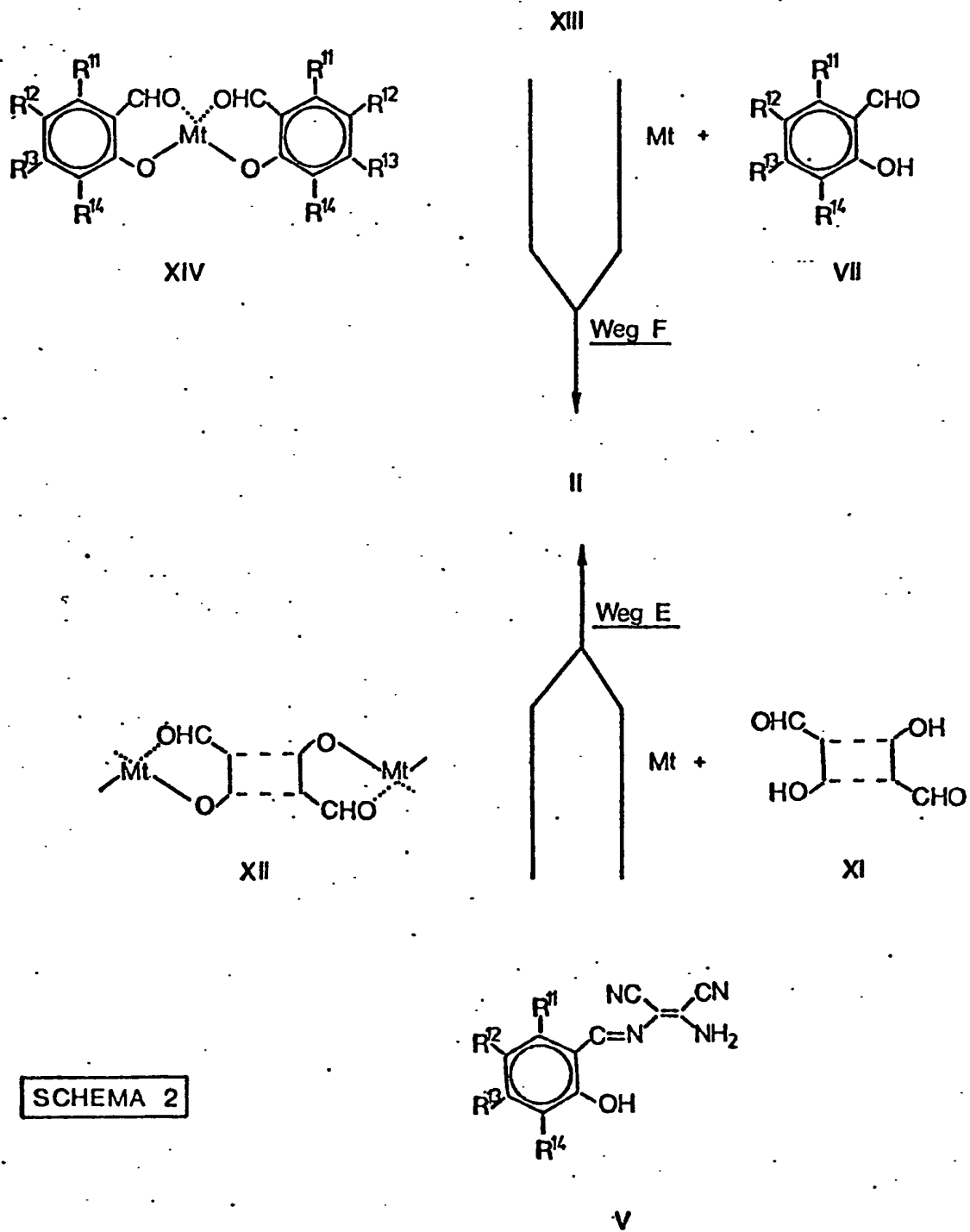
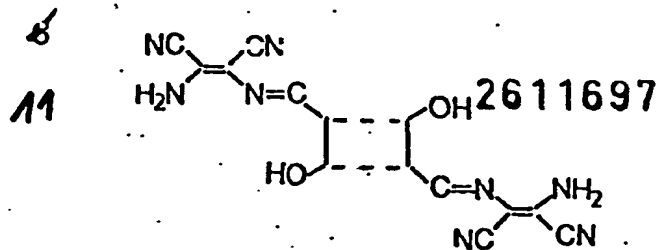


Weg C



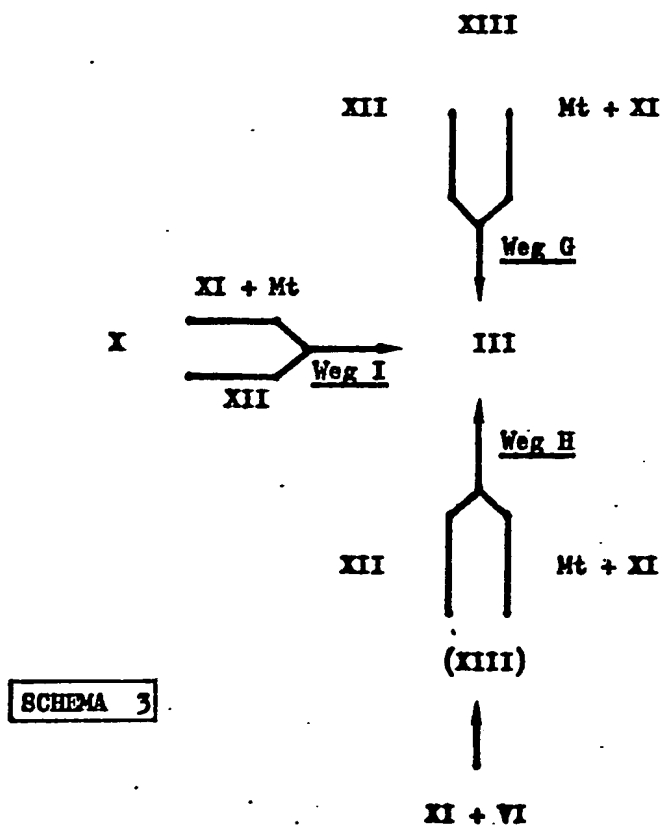
SCHEMA 1

709838/0449



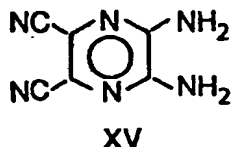
709838/0449

Die polymeren Komplexfarbstoffe III lassen sich nach Schema 3 auf den Wegen G, H und I herstellen. Zu Lösungen der Bis-Azomethine XIII werden die Aldehyde XI und Metallsalz bzw. die Chelate XII in Lösung oder als Festkörper gegeben (Weg G). Nach Weg H kann III auch - analog Weg C in Schema 1 - im Sinne einer Eintopfreaktion aus VI, XI und Mt bzw. VI und XII in Eisessig synthetisiert werden. Eine Austauschreaktion im Sinne von Weg D in Schema 1 ist ebenfalls möglich, wobei X mit XI und Mt oder X mit XII in Eisessig umgesetzt wird (Weg I).



SCHEMA 3

Die Synthese der symmetrischen Farbstoffe IV erfolgt durch Umsetzung des Diaminodicyanpyrazins XV mit entsprechenden aromatischen oder heteroaromatischen 1,2-Dihydroxyaldehyden VII bei Gegenwart von Metallsalzen oder mit XIV.



Die Umsetzung zu den Farbstoffen I, II, III, IV kann in Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Äthylenglykolmonomethyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran, Eisessig, Äthanol oder Gemischen davon vorgenommen werden.

Als metallabgebende Mittel können die Nitrate und Chloride der Metalle oder - bevorzugt - die Formiate, Acetate oder Acetylacetonate verwendet werden.

Angaben über Teile beziehen sich bei Festkörpern auf das Gewicht, bei Lösungsmitteln auf das Volumen für die folgenden Beispiele.

Beispiel 1

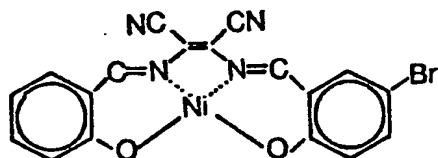
Beispiel für Weg A in Schema 1 zur Synthese von I (unsymmetrischer Aufbau)

a) Synthese von IV mit $R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=H$

1.2 Teile Salicylaldehyd werden in 70 Teilen Äthanol gelöst, mit katalytischen Mengen Schwefelsäure versetzt und auf 60°C erwärmt. Nach Zugabe von 1.2 Teilen Diaminomaleonitril wird 0.75 h zum Sieden erhitzt und anschließend heiß filtriert. Das nach dem Einengen im Vakuum ausfallende gelbe Produkt wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Nach dem Trocknen erhält man 2.0 Teile Schiffsche Base IV.

709838/0449

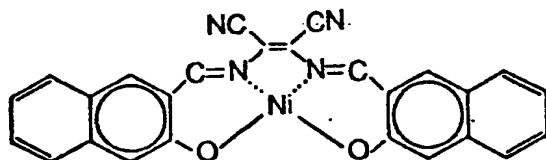
b) 2,74 Teile der Schiffschen Base aus a) werden in 70 Teilen Eisessig heiß gelöst und 2,7 Teile 5 - Bromsalicylaldehyd hinzugegeben. Dann wird eine Lösung von 3,2 Teilen Nickelacetat-Tetrahydrat in Äthanol zugefiltriert und das Gemisch 1,5 h gekocht. Der Farbstoff wird heiß abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und wenig Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen ergeben sich 4 Teile des rot-violetten Farbstoffs I der Formel



Beispiel 2

Beispiel für Weg C in Schema 1 (Eintopfmethode, symmetrischer Aufbau):

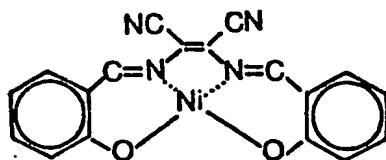
3,44 Teile 2-Hydroxynaphthalinaldehyd-(1) werden in 120 Teilen Eisessig/Äthanol (1:2) mit 2,2 Teilen Diaminomaleonitril wie in Teil a) Beispiel 1 beschrieben kondensiert. Nach 0,75 h werden in die filtrierte, heiße Lösung 3,44 Teile 2-Hydroxynaphthalinaldehyd-(1) gegeben und eine Lösung von 5 Teilen Nickelacetat-Tetrahydrat in Äthanol eingefiltriert. Nach 1,5 stdg. Kochen wird heiß filtriert und die violetten Nadeln mit Wasser, Äthanol und Aceton gewaschen. Man erhält 6,0 Teile des Farbstoffes der Formel



Beispiel 3

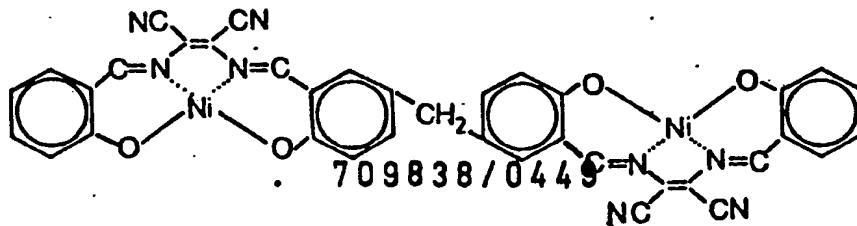
Beispiel für Weg D nach Schema 1 (Austauschreaktion):

2.4 Teile N-(4-Nitrobenzyliden)-diaminomaleonitril ($R^{31}=R^{32}=R^{34}=R^{35}=H$; $R^{33}=NO_2$ in X) werden in 100 Teilen Eisessig/Äthanol (1:1) heiß gelöst, 2.4 Teile Salicylaldehyd zugegeben und eine Lösung von 2.5 Teilen Nickelacetat-Tetrahydrat in Eisessig eingefiltriert. Nach 1.5 stdg Kochen wird erkalten lassen und man erhält nach dem Trocknen 2.3 Teile rot-violetter Nadeln der Struktur

Beispiel 4

Beispiel für Weg E in Schema 2:

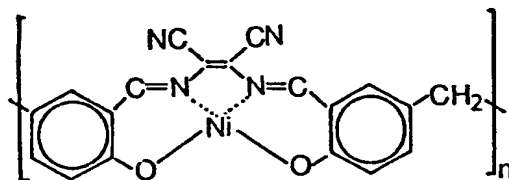
1.3 Teile N-(2-Hydroxybenzyliden)-diaminomaleonitril werden in 100 Teilen Eisessig gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 0.8 Teilen 5,5'-Methylen-bis-salicylaldehyd in Eisessig zugegeben und in das heiße Gemisch wird eine Lösung von 1.53 Teilen Nickelacetat-Tetrahydrat in Eisessig/Äthanol eingefiltriert. Die Lösung wird beim Kochen dunkelrot und nach 4 stdg. Reaktionszeit wird heiß abfiltriert und anschließend mit Wasser, Äthanol und Aceton gründlich ausgewaschen. Nach dem Trocknen werden 1.8 Teile einer dunkelvioletten Verbindung der Struktur II erhalten.



Beispiel 5

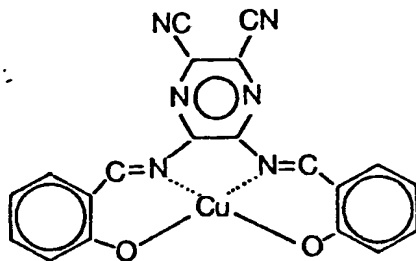
Beispiel für Weg II in Schema 3

1.3 Teile 5.5'-Methylen-bis-salicylaldehyd werden in 150 Teilen Eisessig gelöst und nach Zugabe von Schwefelsäure als Katalysator 1.5 h mit 1.1 Teilen Diaminomaleonitril kondensiert. Danach werden 2.6 Teile 5.5'-Methylen-bis-salicylaldehyd und 2.5 Teile Nickelacetat-tetrahydrat - jeweils gelöst in Eisessig - zuzufiltrierte. Dann wird 6.5 h am Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und der Niederschlag gründlich mit Wasser, Alkohol und Aceton extrahiert. Nach dem Trocknen werden 3.4 Teile einer dunkelgefärbten Verbindung der folgenden Struktur erhalten

Beispiel 6

Beispiel zur Darstellung von Pigment IV

3.2 Teile Diaminodicyanpyrazin werden in 100 Teilen Äthanol heiß gelöst und nach Zugabe von 6.1 Teilen Salicylaldehyd 5 h gekocht. Zur heißen Lösung werden 4 Teile Kupferacetat-monohydrat gegeben und nochmals 0.5 h gekocht. Nach dem Abkühlen erhält man rote Nadelchen des Pigmentes IV (3.0 Teile) der Struktur



709838/0449

Analog den in den Schemata und Beispielen erläuterten Arbeitsweisen erhält man, u.a. die in der folgenden Tabelle durch Angabe der Substituenten und Farben charakterisierten Pigmente der Struktur I mit $R^{14} = R^{24} = H$.

R^{11}	R^{12}	R^{13}	R^{21}	R^{22}	R^{23}	Mt	Farbton
Benzoanelland		H	Benzoanelland		H	Ni	violett
Benzoanelland		H	Benzoanelland		H	Cu	violett
Benzoanelland		H	Benzoanelland		H	Co	violett
H	H	H	H	H	H	Cu	dunkelrot
H	H	H	H	H	H	Ni	rot-violett
H	H	H	H	H	H	Co	violett
H	Br	H	H	Br	H	Cu	rot-violett
H	Br	H	H	Br	H	Ni	violett
H	Br	H	H	Br	H	Co	blau-violett
OCH_3	H	OCH_3	OCH_3	H	OCH_3	Cu	rot
OCH_3	H	OCH_3	OCH_3	H	OCH_3	Ni	rot
OCH_3	H	OCH_3	OCH_3	H	OCH_3	Co	dunkelblau
H	H	H	OCH_3	H	OCH_3	Ni	dunkelrot
H	H	H	OCH_3	H	OCH_3	Cu	rot
H	H	H	Benzoanelland		H	Ni	violett
OCH_3	H	OCH_3	H	Br	H	Ni	rot-braun
OCH_3	H	OCH_3	Benzoanelland		H	Ni	dunkelrot
H	Br	H	Benzoanelland		H	Ni	violett

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.